Lane Medical Library

Über die

Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

G. Lickroth

aus

Frankenthal (Bayern)

Heidelberg
Buchdruckerei von Carl Pfeffer (Heidelb. Tageblatt)
1900.

Über die Abspaltbarkeit von Substituenten aus dem Benzolkern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

G. Lickroth

aus

Frankenthal (Bayern)

Heidelberg
Buchdruckerei von Carl Pfeffer (Heidelberger Tageblatt)
1900.

Dem Andenken

meines Vaters

gewidmet.

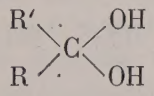
Theoretischer Teil.

Allendorf und Klages[1]) haben vor einiger Zeit über Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Orthophosphorsäure berichtet, die sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichneten.

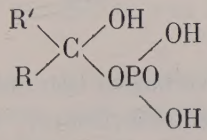
Auf Wunsch von Herrn Dr. Klages unternahm ich es, die Bedingungen für das Zustandekommen solcher Doppelverbindungen festzustellen und dann weiterhin ihr Verhalten beim Erhitzen zu untersuchen.

Doppelverbindungen aromatischer Ketone mit Phosphorsäure waren bisher nur in der Gruppe des Acetophenons beobachtet worden und es wurden daher zunächst eine Anzahl von Ketonen dargestellt und auf ihr Verhalten gegen Phosphorsäure in der Kälte geprüft. Dabei zeigte sich, dass Acetylketone und Propionylketone sich analog verhalten; Butyrilketone sowie Ketone der Benzophenonreihe bilden dagegen mit Phosphorsäure keine Doppelverbindungen.

Die Doppelverbindungen bestehen im Allgemeinen aus einem Molekül Keton und einem Molekül Orthophosphorsäure. Man kann sie betrachten als Phosphorsäureester unbeständiger Orthoketone



und ihnen die Formel

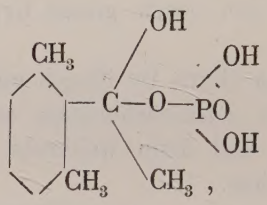


zuerteilen.

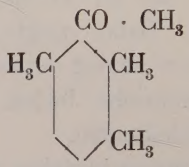
[1]) Berl. Berichte 30. 1298.

Claisen[1]) hat neuerdings Äther derartiger Orthoketone dargestellt.

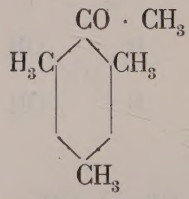
Weiterhin zeigte sich, dass diese Phosphorsäureester sich nicht bilden, sobald Alkylgruppen in Di-Orthostellung zu ihnen sich befinden. Wie bei der Esterbildung aromatischer Säuren findet auch hier eine Raumvergrösserung des mittelständigen Atomkomplexes durch Anlagerung von Phosphorsäure statt,



die nicht zustande kommen kann, wenn o-o-Substituenten vorhanden sind. So liefert Acetyl- und Propionyl-Pseudocumol



leicht eine Doppelverbindung, während die Addition der Phosphorsäure beim Acetomesitylen



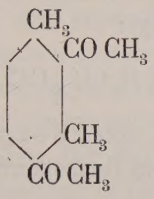
unterbleibt.

Ebenso indifferent verhielten sich Acetotriäthylbenzol, Acetodurol und Propionylpentaäthylbenzol; es handelt sich daher

[1]) Berl. Berichte 29. 1005; 31. 1010.

nicht um die Natur und die Anzahl der Alkyle, sondern lediglich um ihre Stellung im Molekül.

Besonders interessant zur Beurteilung dieser Frage erschien das Verhalten des Diacetometaxylols, einer Verbindung, die von Victor Meyer bei der Acetylierung des m-Xylols erhalten wurde und der die Formel



zukommt.

Die beiden Acetylgruppen mussten sich verschieden verhalten: die eine sollte zur Addition von Phosphorsäure befähigt sein, die andere nicht. Das Diacetyl-m-Xylol nahm bei der Behandlung mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure nur ein Molekül derselben auf. Dagegen verhielt sich das Diacetylbenzol normal und addierte zwei Moleküle.

Auch Arsensäure liefert mit aromatischen Ketonen Additionsprodukte. Acetophenon vereinigt sich damit unter Erwärmung und bildet eine aus Alkohol ausgezeichnet krystallisierende Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 97°. Ihr chemisches Verhalten gleicht vollkommen dem der Phosphorsäurederivate.

Erhitzt man nun diese Doppelverbindungen, oder kocht man die Ketone direkt mit Phosphorsäure unter Rückfluss, so bleiben sie entweder unverändert oder sie werden gespalten in den zugehörigen Säurerest und den Stammkohlenwasserstoff.

Diese Spaltung ist verschieden von der Spaltung der Ketone mit Kalilauge.

Bei der Behandlung fettaromatischer Ketone mit Kalilauge werden diese zwar auch gespalten, doch tritt die Spaltung an einer anderen Stelle ein. So wird Acetophenon nicht in Essigsäure und Benzol zerlegt, sondern es bildet sich

Benzoesäure. Ob bei dieser Reaktion Methan entsteht, ist nicht mit Sicherheit bekannt.

$$C_6H_5CO\downarrow CH_3 + H_2O = C_6H_5COOH (+ CH_4).$$

Noch leichter tritt die Spaltung ein bei Anwesenheit negativer Substituenten in der Seitenkette. Trichloracetophenon wird leicht in Benzoesäure und Chloroform, beziehungsweise Ameisensäure zerlegt:

$$C_6H_5CO\downarrow CCl_3.$$

Bei der Verwendung von Phosphorsäure tritt dagegen die Spaltung zwischen dem Benzolkern und der Carbonylgruppe ein:

$$C_6H_5\uparrow COCH_3.$$

Es bildet sich eine Fettsäure und ein aromatischer Kohlenwasserstoff.

In dem einen Falle verhält sich also Acetophenon wie benzoyliertes Methan, im andern Falle wie acetyliertes Benzol.

Durch die Verseifung mit Phosphorsäure ist ein Mittel gegeben, aus aromatischen Ketonen die Benzolkohlenwasserstoffe direkt zu erhalten, denn die Verseifung durch Kali oder die Oxydation führt nur bis zu der aromatischen Säure, aus der dann durch Destillation mit Natronkalk die Kohlensäure noch abzuspalten ist.

Da die Ketone leicht rein erhalten werden können, eignet sich die Methode zur Darstellung reiner Kohlenwasserstoffe:

Aus dem gut krystallisierenden Diacetomesitylen, dem Diacetodurol und Diacetotriäthylbenzol konnten daher Mesitylen, Durol und Isodurol, sowie Triäthylbenzol in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Beim Diacetomesitylen und Dipropionyldurol ist die Spaltung innerhalb einer halben Stunde eine vollkommene. Beim Diacetotriäthylbenzol musste längere Zeit erhitzt werden.

Die Wirkung der Phosphorsäure kann nicht durch jene der Kalilauge ersetzt werden. Es wurden Parallelversuche

darüber angestellt. Hierbei zeigte es sich, dass die Ketone: Dipropionyldurol, Acetyldurol, Diacetylmesitylen, selbst nach achtstündigem Kochen mit Kalilauge (2 : 3) so gut wie gar nicht angegriffen waren.

Ähnlich wie Orthophosphorsäure wirkt konzentrierte Schwefelsäure auf aromatische Ketone ein, wenn auch bei weitem nicht so glatt. Es bilden sich bei dieser Reaktion dann meist direkt Sulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Bei den fettaromatischen Ketonen sind einige vereinzelte Fälle[1]) bekannt. Die Reaktion verläuft hier jedoch sehr schlecht und meist tritt bei der anzuwendenden hohen Temperatur Schwärzung und Verkohlung der Substanzen ein.

Besser gelingt die Spaltung in der Reihe des Benzophenons, wie Elbs[2]) gezeigt hat, und auch in der Reihe des Thiophens scheint die konzentrierte Schwefelsäure glatt einzuwirken.[3])

Die Ketone der Mesitylenreihe sind besonders leicht spaltbar. Eine von Weyl[4]) gemachte Beobachtung findet dadurch ihre Erklärung. Weyl wollte in Monoacetomesitylen noch eine Propionylgruppe einführen, erhielt jedoch Dipropionylmesitylen. Der Acetylrest war durch den Propionylrest „verdrängt" worden, da Propionylchlorid im Ueberschuss zugeführt wurde. Umgekehrt ergab ein Ueberschuss von Acetylchlorid auf Propionylmesitylen angewandt, Diacetylmesitylen.

Diese Verdrängung beruht, wie experimentell sich feststellen liess, auf der Abspaltung des ursprünglichen Säurerestes unter Rückbildung von Mesitylen, das nun seinerseits mit dem im Ueberschuss angewandten, neuen Säurechlorid reagiert.

Die Spaltung der fettaromatischen Ketone mit Phosphorsäure tritt, wie schon erwähnt, nicht immer ein. Es ergaben

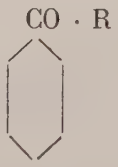
---

[1]) Berl. Berichte 19. 2624.
[2]) J. pr. Ch. 35. 465.
[3]) Berl. Berichte 19. 678.
[4]) Dissertation. Heidelberg 1898.

sich jedoch bei den Spaltungsversuchen gewisse Regelmässigkeiten, die besonders deutlich auftraten, als der Verlauf der Reaktion zeitlich verfolgt wurde.

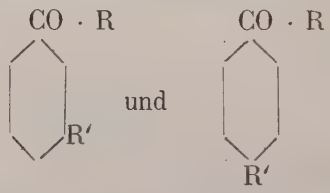
Bei der Ausführung der Versuche wurden 10 g des Ketons mit 60 g syrupöser Phosphorsäure 8 Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, der gebildete Kohlenwasserstoff mit Dampf abgetrieben und über Natrium destilliert. Dabei ergab sich Folgendes:

Ketone vom Typus



wie das Acetyl-, Propionyl- und Butyrilbenzol wurden nicht gespalten.

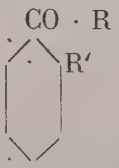
Ebenso indifferent verhielten sich Ketone, die in m- oder p-Stellung zum Ketonrest Alkyle enthielten:



wie das m- und p-Acetotoluol, sowie p-Propionyläthylbenzol.

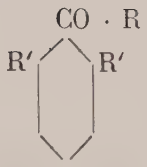
Dagegen wurden solche Ketone gespalten, die in Orthostellung oder in Di-Orthostellung Alkyle enthielten.

Die Ketone vom Typus



waren unter den allgemeinen Versuchsbedingungen in 8 Stunden zu ca. 30 % gespalten, während solche, deren Di-Ortho-

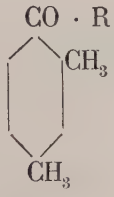
stellung besetzt ist,



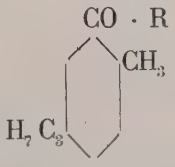
in derselben und noch kürzerer Zeit vollkommen (zu 100 %) gespalten wurden.

Es ist für den Verlauf der Spaltung einerlei, ob noch weitere Alkyle vorhanden sind. Ebensowenig hat die Natur des aliphatischen Ketonrestes einen Einfluss:

Aceto-m-Xylol

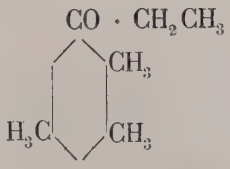


liefert dieselbe Ausbeute an Kohlenwasserstoff, wie das Aceto-p-Cymol

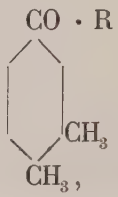


und das Aceto-p-Xylol.

Ebenso verhält sich das Propionylpseudocumol



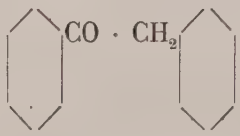
Indifferent wie das m- und p-Acetotoluol verhält sich andrerseits das Aceto-o-Xylol



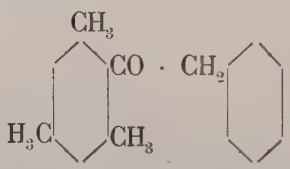
dessen Alkyle in m- und p-Stellung zum Ketonrest gelagert sind.

Aceto- und Diacetomesitylen, sowie Diacetodurol, Dipropionyldurol, Acetotriäthyl- und Propionylpentaäthylbenzol werden dagegen vollkommen gespalten: alle enthalten Alkyle in Diorthostellung zur Ketogruppe.

Desoxybenzoin



wird durch Kochen mit Phosphorsäure nicht verändert. Trimethyldesoxybenzoin dagegen



das synthetisch dargestellt wurde, zerfiel glatt in Mesitylen und Phenylessigsäure.

Man erkennt daraus, dass bei der Verseifung der Ketone durch Phosphorsäure nicht die Anzahl und die Natur der Substituenten, sondern lediglich ihre Anordnung im Molekül ausschlaggebend ist.

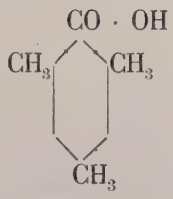
Es liegen daher dieser Spaltung ähnliche Verhältnisse zu Grunde, wie sie von Viktor Meyer bei der Bildung der Ester und Oxime aufgefunden wurden, und die nach der Hypo-

these dieses Forschers räumlicher Natur sind. Da nach diesen Anschauungen nur das erste, direkt an den Kern geknüpfte Kohlenstoffatom räumlich wirkt, so ist es erklärlich, dass die Ketogruppen

$$\underline{C}O \cdot CH_3$$
$$\underline{C}O \cdot CH_2 CH_3$$
$$\underline{C}O \cdot CH_2 CH_2 CH_3$$

ein gleichartiges Verhalten zeigen, und dass es ferner für den Verlauf der Reaktion gleichgiltig ist, ob eine CH_3- oder eine andere fette Alkylgruppe im Kern vorhanden ist: Acetomesitylen und Acetotriäthylbenzol zeigen die gleiche Spaltbarkeit.

Bei der Abspaltung des Ketonrestes handelt es sich nur darum, ob die Carbonylgruppe in direkter Bindung mit dem Benzolkern ist. Andere an der Carbonylgruppe angehängte Reste, wie etwa die Hydroxylgruppe, werden mit abgespalten. Eine derartige Verbindung ist beispielsweise die Mesitylencarbonsäure:



Sie wird durch Kochen mit Phosphorsäure leicht in Mesitylen und Kohlensäure zerlegt.

Von der Pentamethylbenzoesäure wird angegeben,[1]) dass sie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Pentamethylbenzol und Kohlensäure zerfällt.

Die Ketone der Benzophenongruppe werden durch Phosphorsäure anscheinend schwerer gespalten. Benzoyl-m-Xylol lieferte nach 8 Stunden 20% des Kohlenwasserstoffs,

[1]) Berl. Berichte 22. 1221.

Benzoylmesitylen und Benzoyltriäthylbenzol dagegen in derselben Zeit 30 %.

Dieselbe Spaltung wird auch durch Schwefelsäure oder schmelzendes Kali hervorgerufen, wobei im ersten Falle die Sulfosäure des Kohlenwasserstoffs entsteht [1]), im andern Mesitylen und Benzoesäure.

---

[1]) Berl. Berichte 19. 2879. Journal f. pr. Chemie (2) 35. 488.

Experimenteller Teil.

I. Ketone ohne substituierende Alkyle.

Acetophenon.

20 g Acetophenon wurden mit 120 g Phosphorsäure acht Stunden unter Rückfluss gekocht. Alsdann wurde mit Wasser versetzt und mit Dampf destilliert. Benzol konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen trat etwas Benzoesäure als Verseifungsprodukt auf. Zurückgewonnen wurden 18 g reinen Acetophenons.

Die Phosphorsäureverbindung[1]) wird schon durch Anilin in ätherischer Lösung zersetzt. Als eine ätherische Lösung der Doppelverbindung mit einer ätherischen Lösung von Anilin zusammengebracht wurde, schied sich ein Krystallbrei ab, der nach dem Auswaschen mit Äther bei 180° schmolz und in Wasser leicht löslich war. Er erwies sich als eine Doppelverbindung von einem Molekül Phosphorsäure mit zwei Molekülen Anilin.

Analyse:

0,3023 g Substanz ergaben 0,1201 g $Mg_2P_2O_7$;
0,4021 g Substanz ergaben 0,1589 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $H_3PO_4 + (NH_2C_6H_5)_2$:	Gefunden:
P = 10,9	P = 11,06
	P = 11,05

[1]) Berl. Berichte 31. 1300.

Beim Vermischen einer ätherischen Lösung von Phosphorsäure mit Anilin entstand dasselbe Produkt. Es krystallisierte aus Alkohol in glänzenden Nadeln.

Die Doppelverbindung von Arsensäure mit Acetophenon bildet sich leicht beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Arsensäure mit Acetophenon und Verdunsten der Lösung im Vacuum. Die gebildeten Krystalle wurden auf Thon abgepresst, mit wasserfreiem Benzol gewaschen und analysiert.

Analyse:

0,5198 g Substanz ergaben 0,2422 g $Mg_2 As_2 O_7$
0,613 g „ „ 0,2919 g „
0,3021 g „ „ 0,1382 g „
0,4011 g „ „ 0,1828 g „

Berechnet für $As O_4 H_3 + (C_6 H_5 CO CH_3)_2$:
As = 19,6,
Gefunden: As = 22,5; 23,0; 22,1; 22,0.

Die Versuche ergaben keine stimmenden Zahlen. Die Substanz ist daher trotz ihres konstanten Schmelzpunktes von 97° wahrscheinlich nicht einheitlicher Natur.

Die Doppelverbindung entsteht ferner leicht beim Auflösen von fester Arsensäure in Acetophenon, oder beim Versetzen syrupöser Arsensäure mit Acetophenon.

Propionylbenzol. [1])

Das Keton wurde nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt und destillierte zwischen 120—125° bei 40 mm Druck über.

Es siedete bei gewöhnlichem Druck bei 215°. Eine Doppelverbindung mit Phosphorsäure wurde nicht erhalten, ebensowenig erfolgte eine Spaltung beim Kochen mit derselben. Analog verhielt sich das

Butyrylbenzol.

Es wurde aus Butyrylchlorid und Benzol [2]) erhalten. Es ging über bei 112° unter 14 mm Druck. 9 g davon wurden

[1]) Berl. Berichte. 19. 2896.
[2]) Annalen d. Chem. [5] 26. 467.

mit 54 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht und das Produkt mit Dampf destilliert. Benzol hatte sich nicht gebildet, eine geringe Menge war verharzt, und 7,5 g Keton wurden zurückerhalten.

II. Ketone mit p-Substituenten.

p-Acetotoluol.

Das Keton wurde aus Toluol und Acetylchlorid gewonnen.[1]) Es ging über bei 116° unter 23 mm Druck. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck war 219°. Die Ausbeute war 25 g wasserhellen Ketons. Dasselbe bildet mit Phosphorsäure sofort eine luftbeständige und in Äther leicht lösliche Doppelverbindung, die bei 90° schmilzt.

Analyse:

0,2101 g Substanz ergaben 0,1011 $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_9H_{10}O \cdot PO_4H_3$:	Gefunden:
P = 13,36 %	P = 13,4 %.

Nach 8stündigem Kochen mit Phosphorsäure war das Keton noch unverändert.

p-Acetoäthylbenzol.

12 g Äthylbenzol wurden mit 15 g Acetylchlorid und 50 g Petroläther gemischt und alsdann 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, das Produkt mit Eis zersetzt, gereinigt, getrocknet und im Vacuum destilliert. Bei 23 mm Druck und 130° gingen fast 12 g des Ketons über. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck war 236°. Das spezifische Gewicht war 0,991 $\frac{20°}{4°}$.

---

[1]) Berl. Berichte 19. 234.

Von Béhal[1]) ist dasselbe Keton auf kompliziertem Wege erhalten worden.

Die Doppelverbindung mit Phosphorsäure bildete sich erst nach einiger Zeit und war in Äther sehr leicht löslich. Da sie an der Luft sehr zerfliesslich war, konnte der Schmelzpunkt nicht genau bestimmt werden. Er liegt bei ca. 30°.

Analyse:

0,3991 g Substanz ergaben 0,1845 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$:	Gefunden:
P = 12,6	P = 12,9.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäure wurde das Keton nicht verändert.

p-Propionyläthylbenzol.

15 g Äthylbenzol wurden mit 20 g Propionylchlorid und 50 g Ligroin versetzt und 25 g Aluminium eingetragen. Nach 3 Stunden wurde das Produkt auf Eis gegossen, gereinigt und verarbeitet.

Es gingen 16 g eines farblosen Öls bei 150° und 34 mm Druck über. Das Keton hatte einen angenehmen süsslichen Geruch.

Analyse:

0,1317 g Substanz ergaben 0,3927 g CO_2 und 0,1013 g Wasser;

0,1668 g Substanz ergaben 0,4991 g CO_2 und 0,1308 g Wasser.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O$:
C = 81,48 % und H = 8,64 %.

Gefunden:
C = 81,32 % und H = 8,55 %
C = 81,6 % und H = 8,72 %.

---

[1]) Bl. [3] 9, 705.

Das spezifische Gewicht des Ketons war 0,986 $\frac{18^0}{4^0}$, der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck 246°.

Eine krystallisierte Verbindung mit Phosphorsäure wurde nicht erhalten, auch wurde beim Erhitzen mit Phosphorsäure keine Spaltung beobachtet.

Das Oxim wurde dargestellt, indem das Keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronbicarbonat in absolutem Alkohol zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht wurde. Es bildete grosse rhombische Tafeln beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Ligroin. Diese schmelzen bei 58—59°.

Analyse:

Berechnet für $C_{11}H_{15}ON$:	Gefunden:
N = 7,9 %	N = 8,2 %.

Die Äther der Oxyketone verbinden sich ebenfalls mit Phosphorsäure. Beim Erhitzen spalten sie, im Gegensatz zu den ebenfalls in Parastellung alkylierten Ketonen, den Ketonrest ab. Dahin gehört das

p-Acetoanisol.

Es wurden 10 g Anisol und 12 g frisch destilliertes Acetylchlorid[1]) in 50 g Petroläther gelöst und 15 g Aluminiumchlorid eingetragen. Mit Eintreten der Reaktion trat eine Blaufärbung des Gemisches ein, die nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wieder verschwand. Bei anderem Anisol, das nicht von Merk in Darmstadt bezogen war, verschwand diese Blaufärbung nicht wieder.

Bei 152—154° unter 26 mm Druck ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die beim Erkalten erstarrte. Der Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck war 256°. Die Ausbeute betrug 8 g. Nebenprodukte wurden nicht erhalten.

---

[1]) Berl. Berichte 23. 1202.

1,6 g des Ketons wurden mit 1 g syrupöser Phosphorsäure schwach erwärmt. Es trat Auflösung ein und beim Erkalten erstarrte die Masse. Sie wurde mit Äther zerrieben und auf Thon abgepresst. Der Schmelzpunkt lag bei 86°.

An der Luft ist die Doppelverbindung ziemlich beständig, durch Kochen mit Wasser wird sie vollständig zersetzt.

Analyse:

0,2894 g Substanz ergaben 0,131 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_9H_{10}O_2$:	Gefunden:
P = 12,5 %	P = 12,6 %.

8 g Acetoanisol lieferten beim Kochen mit 50 g Phosphorsäure in 4 Stunden 40 % des angewandten Anisols, in 10 Stunden 70 %. Im Ganzen 4 g reines Anisol.

p-Acetophenetol [1])

bildet ebenfalls eine gut krystallisierende Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 81°.

Analyse:

0,1821 g Substanz ergaben 0,0784 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2 \cdot H_3PO_4$:	Gefunden:
P = 11,8 %	P = 12 %.

Das

p-Propionylanisol [2])

verbindet sich nicht mit Phosphorsäure. Kocht man es damit, so wird die Propionylgruppe abgespalten.

10 g Propionylanisol lieferten beim Kochen mit 60 g Phosphorsäure in 8 Stunden 2,7 g reinen, über Natrium destillierten Anisols.

---

[1]) Berl. Berichte 23. 1203.

[2]) Berl. Berichte 23. 1205.

III. Ketone mit m-Substituenten.

m-Acetotoluol.

Dieses Keton soll unter bestimmten Bedingungen bei der Friedel-Crafts'schen Reaktion neben der o- und p-Verbindung entstehen.[1]) Ausserdem ist es von Buchka[2]) aus der m-Toluylsäure über das Calciumsalz erhalten worden.

Wir haben es aus m-Toluylsäurechlorid und Zinkmethyl nach der Methode von Freund bereitet.

Zinkmethyl wurde dargestellt, indem 350 g Jodmethyl mit 300 g Zinkfeile an einem Rückflusskühler unter dem Druck einer Quecksilbersäule von 30 cm mehrere Tage auf dem Ölbade zuletzt bis auf 90° erhitzt wurden. Die Ausbeute war ca. 80 g Zinkmethyl. Die m-Toluylsäure wurde von Kahlbaum bezogen und zeigte den richtigen Schmelzpunkt.

m-Toluylsäurechlorid.

15 g Toluylsäure wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und 25 g Phosphorpentachlorid eingetragen. Alsdann wurde auf dem Wasserbade noch $^1/_2$ Stunde unter Rückfluss gekühlt. Nach dem Erkalten wurde die klare Lösung im Vacuum fraktioniert. Es destillierten unter 38 mm Druck bei 120° 12 g des Säurechlorides über als farbloses Öl, das ein spezifisches Gewicht von 1,1734 $\frac{20°}{4°}$ besass.

Darstellung des Ketons.

12 g m-Toluylsäurechlorid wurden in Portionen von ca. 2 g in 20 g mit Eis gekühltes Zinkmethyl eingetragen. Nach jeder Zugabe wurde etwas erwärmt, dann wieder abgekühlt, eine neue Portion Chlorid zugefügt und so fort, bis das gesamte Chlorid in Reaktion getreten war. Auf diese Weise war es möglich, die Reaktion in die Gewalt zu bekommen und eine

[1]) Bulletin 42. 95.
[2]) Berl. Berichte 20. 1766.

einigermassen gute Ausbeute zu erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde nunmehr mit Äther verdünnt, mit Eiswasser zersetzt, die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, dann der Äther verdunstet, und der Rückstand im Vacuum destilliert. Bei 16 mm ging von 107—113 ° eine Fraktion über, eine zweite bei 15 mm von 152—155 °. Die letztere erstarrte rasch und erwies sich als Toluylsäure.

Die erste Fraktion wurde mit etwas Kalilauge gewaschen und destilliert. Sie lieferte das reine Keton vom Siedepunkt 220 ° und einem spezifischen Gewicht von 0,986 $\frac{20°}{4°}$. Die Ausbeute an Keton betrug nur ca. 2 g. 4 g des Ketons wurden mit 24 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Toluol wurde als Spaltungsprodukt nicht erhalten.

Acetoorthoxylol.

$$C_6H_5(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}OCH_3).$$

Dieses Keton gehört ebenfalls in diese Kategorie. Es enthält einen Substituenten in Para- und einen in Ortho-Stellung. Beide Stellungen beeinflussen die Abspaltbarkeit des Ketonrestes nicht. Es konnte leicht aus o-Xylol [1]) und Acetylchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Methode erhalten werden. Mit Phosphorsäure bildet es eine luftbeständige Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 97 °.

Analyse:

0,2012 g Substanz ergaben 0,091 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}OPO_4H_3$:	Gefunden:
P = 12,7 g	P = 12,7 g.

Erhitzt man das Keton mit Phosphorsäure, so tritt in geringem Umfange Verharzung ein. Xylol bildet sich jedoch nicht.

---

[1]) Journal f. p. Chemie. (2) 41. 409.

IV. Ketone mit Orthosubstituenten.

o-Acetotoluol.

Das Keton wurde aus reiner Orthotoluylsäure bereitet.

Chlorid der o-Toluylsäure.

40 g Toluylsäure wurden in 100 ccm Chloroform gelöst und dazu ein Ueberschuss von 70 g Phosphorpentachlorid gegeben. Das ganze wurde auf dem Wasserbad 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Es wurde darauf ein Teil des Chloroforms abdestilliert und nach dem Erkalten von dem ausgeschiedenen überschüssigen Phosphorpentachlorid abgegossen und im Vacuum destilliert. Bei 29 mm Druck ging das Chlorid von 110—111° über. Die Ausbeute betrug 12 g. Bei weiterem Erhitzen destillierte als Hauptprodukt eine Substanz vom Siedepunkt 220° bis 221° bei 28 mm Druck über, die zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Es waren ca. 20 g.

Aus Ligroin krystallisierte die Verbindung in grossen, glasglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 39°. Sie erwies sich als identisch mit dem von Racine[1]) dargestellten Anhydrid der Orthotoluylsäure. Racine erhielt es durch Behandlung der Säure mit Phosphoroxychlorid, gibt als Schmelzpunkt 36—38° an und erwähnt noch, dass es oberhalb 325° unzersetzt siedet. Das Anhydrid konnte durch Kochen mit einer Lösung von Phosphorpentachlorid in Phosphortrichlorid in das Säurechlorid umgewandelt werden.

20 g Anhydrid wurden mit 35 g Phosphorpentachlorid und 20 g Trichlorid eine Stunde unter Rückfluss gekocht und das Produkt ohne Weiteres im Vacuum fraktioniert; das Chlorid destillierte bei 21 mm von 100—102°.

Darstellung des Ketons.

18 g Orthotoluylchlorid wurden allmählich zu 30 g Zinkmethyl gegeben. Das Zinkmethyl befand sich in einem geräumigen Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden

[1]) Annalen d. Chemie 239. 74.

war. Zuerst wurde das Zinkmethyl auf 0° abgekühlt. Nachdem ca. 2 g Chlorid hinzugetröpfelt waren, wurde das Kühlbad entfernt und statt dessen ein heisses Wasserbad unter den Kolben gehalten, bis der Inhalt zu sieden begann.

Hierauf wurde wieder abgekühlt, 2 g Chlorid zutröpfeln lassen und von neuem erwärmt. Nachdem auf diese Weise die 18 g hinzugefügt waren, wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht, mit Äther aufgenommen, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destilliert. Zwischen 100—110° und 29 mm Druck ging ein farbloses Destillat über. Es wurde mit Kalilauge erwärmt um etwa vorhandenes Chlorid zu zerstören und dann unter gewöhnlichem Druck destilliert.

Zwischen 212—214° ging das reine Keton über; die Hauptmenge bei 213° (korrigiert 216°). Das spezifische Gewicht war 1,026 $\frac{20°}{4°}$.

Analyse:

0,1311 g Substanz ergaben 0,3860 g CO_2 und 0,0885 g H_2O

Berechnet für $C_9H_{10}O$:	Gefunden:
C = 80,6 %	C = 80,3 %
H = 7,46 %	H = 7,5 %.

5 g o-Acetotoluol wurden mit 30 g Phosphorsäure 8 Stunden gekocht. Es wurden 0,8 g Toluol erhalten, was einer Ausbeute von 30 % entspricht.

Aceto-p-Xylol.

Über die Phosphorsäureverbindung dieses Ketons, sowie die Spaltbarkeit ist bereits von Allendorf[1]) berichtet worden.

Aceto-m-Xylol.

Es wurde aus m-Xylol[2]) und Acetylchlorid dargestellt und durch Destillation im Vacuum rein erhalten. Der Siedepunkt war 125° bei 18 mm Druck.

---

[1]) Berl. Berichte 30. 1298.

[2]) Berl. Berichte 19. 230.

Die Phosphorsäureverbindung schmilzt bei 104—105°, ist leicht löslich in Äther und zerfliesst langsam an der Luft.

Analyse:

0,3583 g Substanz ergaben 0,163 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O \cdot H_3PO_4$:	Gefunden:
P = 12,6 %	P = 12,6 %.

27 g Aceto-m-Xylol lieferten nach 8stündigem Kochen mit Phosphorsäure 9 g reines m-Xyloi = 50 % der Theorie.

Diaceto-m-Xylol.

Dieses Keton wurde nach der Vorschrift Viktor Meyers[1]) aus m-Xylol dargestellt. Der Schmelzpunkt lag bei 110°.

Mit Phosphorsäure verbindet es sich beim Erwärmen leicht. Der Schmelzpunkt des Produktes lag etwas niedriger, bei 109°. An der Luft ist die Verbindung beständig, in Äther wenig löslich.

Analyse:

0,0742 g Substanz ergaben 0,029 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2H_3 \cdot PO_4$:	Gefunden:
P = 10,76 %	P = 10,88 %.

Interessant ist es, dass das Keton sich nur mit einem Molekül der Säure verbindet.

Dagegen bildet das

p-Diacetylbenzol [2])

in normaler Weise ein recht beständiges Additionsprodukt mit 2 Molekülen Phosphorsäure, das sich nach längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

Es schmilzt bei 156°.

---

[1]) Berl. Berichte 29. 2567.

[2]) Berl. Berichte 27. 2527.

Analyse:

0,0446 g Substanz ergaben 0,0279 g $Mg_2P_2O_7$.

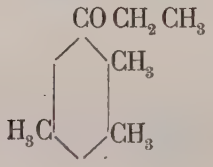
Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2 \cdot 2H_3PO_4$:	Gefunden:
P = 17,32 %	P = 17,42 %.

Aceto-p-Cymol.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Claus[1]) mittels der Friedel-Crafts'schen Reaktion erhalten. Im Vacuum siedet es bei 37 mm Druck zwischen 141—145°, die Hauptmenge bei 142°. Bei gewöhnlichem Druck destillierte es bei 244°. Das spezifische Gewicht wurde zu 0,956 $\frac{20°}{4°}$ gefunden.

14 g des Ketons gaben mit Phosphorsäure gekocht in acht Stunden 4 g reines Cymol, was einer Ausbeute von 40 % entspricht.

Propionylpseudocumol.



30 g Propionylchlorid, aus Propionsäure und Phosphortrichlorid frisch dargestellt, wurden mit 25 g Pseudocumol und 100 g Petroläther gemischt und 30 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einigen Stunden wurde das Produkt mit Eis zersetzt und nach sorgfältiger Reinigung im Vacuum destilliert. Der Siedepunkt des Ketons lag bei 154° unter 29 mm Druck, bei gewöhnlichem Druck bei 257°. Die Ausbeute betrug 22 g. Das spezifische Gewicht war 0,985 $\frac{18°}{4°}$.

Analyse:

0,2112 g Substanz ergaben 0,6311 g CO_2 und 0,173 g H_2O.
0,181 g Substanz ergaben 0,5409 g CO_2 und 0,1482 g H_2O.

---

[1]) Berl. Berichte 19. 232.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O$:	Gefunden:
C = 81,82 %	C = 81,6 %, 81,5 %
H = 9,09 %	H = 9,1 %, 9,09 %.

Das Keton verbindet sich nach längerem Stehen mit Phosphorsäure zu einer beständigen Doppelverbindung vom Schmelzpunkt 87°.

Analyse:

0,2922 g Substanz ergaben 0,1181 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet für $C_{12}H_{16}O \cdot PO_4H_3$:	Gefunden:
P = 11,31 %	P = 11,22 %.

20 g des Ketons wurden mit 100 g Phosphorsäure 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es wurden dabei 5,2 g Pseudocumol = 40 % erhalten.

Als das Keton 32 Stunden gekocht wurde, stieg die Ausbeute an Kohlenwasserstoff nur auf 50 %.

V. Ketone mit di-ortho-Substituenten.

Die Ketone dieser Gruppe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure, werden jedoch beim Erwärmen damit vollkommen in Kohlenwasserstoff und Säure gespalten.

Diacetomesitylen.

10 g dieses Ketons, nach der Vorschrift Viktor Meyers[1]) erhalten, lieferten mit 60 g Phosphorsäure in 6 Stunden 5 g reines Mesitylen. Dasselbe Verhalten zeigten das Diacetyldurol und Dipropionyldurol, die schon im Verlauf einer Stunde vollkommen gespalten wurden.

Diacetotriäthylbenzol.

Rohes s-Triäthylbenzol wurde nach der von Gattermann[2]) verbesserten Methode von Bahlsohn aus Benzol und Äthylen

[1]) Berl. Berichte 29. 1413.
[2]) Berl. Berichte 32. 1122.

dargestellt. Daraus wurde das Diketon[1]) in der Weise erhalten, dass 5 g Triäthylbenzol und 12,5 g Acetylchlorid in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und dazu unter Eiskühlung allmählich 30 g Aluminiumchlorid eingetragen wurden. Aus Ligroin umkrystallisiert, hatte das Keton den Schmelzpunkt 77°.

5 g desselben lieferten nach 6stündigem Kochen mit Phosphorsäure 2,5 g reines Triäthylbenzol. Dieses wurde über Natrium destilliert und siedete bei 212° (korrigiert 217°). Das spezifische Gewicht war 0,8633 bei $\frac{20°}{4°}$.

Propionylpentaäthylbenzol.

10 g Pentaäthylbenzol wurden mit 10 g Propionylchlorid und 30 g Petroläther versetzt und 10 g Aluminiumchlorid eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch kurze Zeit erwärmt, das Produkt mit Eis zersetzt und destilliert. Der Siedepunkt war 179—180° bei 19 mm Druck. Die Fraktion erstarrte; sie wurde aus Ligroin umkrystallisiert und schmolz bei 70—71°.

Analyse:

1. 0,1421 g Substanz ergaben 0,4351 g Kohlensäure und 0,1419 g Wasser.

2. 0,2011 g Substanz ergaben 0,6157 g Kohlensäure und 0,1991 g Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{30}O$:	Gefunden:
C = 83,2%	C = 83,5% und 83,5%
H = 10,9%	H = 11,0% und 11,0%.

Beim Kochen mit Phosphorsäure wird das Keton quantitativ in Pentaäthylbenzol und Propionsäure gespalten.

s-Trimethyldesoxybenzoin.

8 g Mesitylen wurden mit 12 g Phenylessigsäurechlorid und 40 g Petroläther versetzt und 15 g Aluminiumchlorid eingetragen.

[1]) Fritz, Dissertation Heidelberg 1897.

Nach Beendigung der Reaktion wurde noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, das Produkt mit Eis zersetzt und dann mit Salzsäure und Kalilauge gewaschen.

Bei 204° und 21 mm Druck ging ein schwach gelblich gefärbtes Öl vom spezifischen Gewicht 1,046 $\frac{18°}{4°}$ über.

Nach einiger Zeit erstarrte der Körper und krystallisierte aus Ligroin beim Verdunsten in langen Nadeln, die unterhalb 30° schmolzen.

Analyse:

1. 0,1375 g Substanz ergaben 0,4329 g Kohlensäure und 0,0941 g Wasser.

2. 0,155 g Substanz ergaben 0,487 g Kohlensäure und 0,1046 g Wasser.

Berechnet für $C_{17}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 85,7 %	C = 85,8 % und 85,7 %
H = 7,56 %	H = 7,6 % und 7,5 %.

Auch dieses Keton wird durch Phosphorsäure vollkommen gespalten.

Die leichte Spaltbarkeit der Ketone dieser Gruppe mit Phosphorsäure regte die Frage an, ob die Reaktion auch durch Kochen mit Kalilauge durchführbar sei. Es wurden daher Dipropionyldurol, Acetyldurol und Diacetylmesitylen je 2 g mit 10 g Kalilauge (2 Teile KOH auf 3 Teile H_2O) 8 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das Gemisch wurde dann mit Wasser verdünnt und das wieder ausgeschiedene feste Keton abgepresst.

Die Ketone waren sämtlich fast unverändert geblieben.

Von aromatischen Säuren, bei denen Alkyle in Di-o-Stellung zur Carboxylgruppe vorhanden sind, stand mir die Mesitylencarbonsäure zur Verfügung. Sie wurde auf ihr Verhalten gegen Phosphorsäure geprüft.

Mesitylencarbonsäure.

3,2 g reiner Mesitylencarbonsäure wurden mit der 6fachen Menge Phosphorsäure 10 Minuten unter Rückfluss gekocht. Es trat nach dem Schmelzen der Carbonsäure bei ungefähr 160° lebhafte Kohlensäureabspaltung ein, die leicht durch Barytwasser erkannt werden konnte. Bei weiterem Erhitzen sublimierte ein Teil der Säure in das Kühlrohr, wurde aber durch das sich abspaltende Mesitylen gelöst, sodass die Krystalle nach kurzer Zeit aufgezehrt waren.

Es wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und destilliert. Die Ausbeute an reinem, über Natrium destillierten Mesitylen betrug 1,3 g, das heisst 50% der Theorie.

Als der Versuch mit den gleichen Mengen wiederholt und die Zeit auf 4 Stunden ausgedehnt wurde, betrug die Ausbeute 1,7 g reines Mesitylen, statt 2,4 g der Theorie.

Etwas unveränderte Mesitylencarbonsäure blieb zurück.

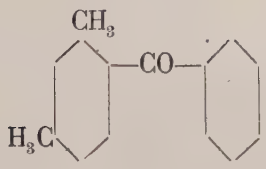
VI. Gruppe des Benzophenons.

Die Ketone dieser Reihe verbinden sich nicht mit Phosphorsäure. Die Spaltung gelingt auch meist nicht so gut wie bei den fettaromatischen Ketonen.

Benzophenon wurde durch Phosphorsäure nicht verändert, ebenso verhielt sich o-Brombenzophenon. Etwas o-Brombenzoesäure wurde dabei allerdings erhalten.

Dagegen wurde

Benzoyl-m-Xylol



einigermassen gespalten.

Das Keton wurde nach der Vorschrift von Elbs[1]) dargestellt, hatte den Siedepunkt 320° und das spezifische Gewicht 1,071 bei $\frac{20°}{4°}$.

22 g des Ketons lieferten mit der 6 fachen Menge Phosphorsäure in 8 Stunden 3 g m-Xylol, also ungefähr 20 % der Theorie.

Trimethylbenzophenon.

Das Keton wurde aus Mesitylen und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid dargestellt und mit Phosphorsäure gekocht.

10 g Trimethylbenzophenon ergaben nach 6 stündigem Kochen mit 60 g Phosphorsäure 2 g reines Mesitylen, also ungefähr 40 % der Theorie.

Triäthylbenzophenon.

6 g rohes Triäthylbenzol, 10 g Benzoylchlorid in 30 g Petroläther gelöst, wurden mit 10 g Aluminiumchlorid versetzt und das Ganze erwärmt.

Das erhaltene Keton siedet unter einem Druck von 40 mm zwischen 210—220°, bei gewöhnlichem Druck bei 340°

---

[1]) Journal f. pr. Chemie (2) 35. 469.

(unkorrigiert) und ist ein gelblich gefärbtes Öl vom spez. Gewicht 1,032 $\frac{20°}{4°}$. Die Ausbeute betrug 6 g.

Analyse:

0,192 g Substanz ergaben 0,604 g Kohlensäure und 0,1451 g Wasser.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O$:	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,8 %
H = 8,27 %	H = 8,39 %.

5 g des Ketons lieferten nach 6 stündigem Kochen mit 25 g Phosphorsäure 1 g Triäthylbenzol, also quantitative Ausbeute.

Lebenslauf.

Geboren zu Frankenthal in der Rheinpfalz am 29. August 1874 als Sohn des verstorbenen Fabrikanten A. Lickroth absolvierte ich das Realgymnasium in Wiesbaden. Ich bezog dann die Hochschulen München und Hannover und setzte meine Studien auf den Universitäten Berlin und Heidelberg fort.

Meine Lehrer waren Kraut, Landolt, Jahn nnd Curtius. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Herrn Privatdozenten Dr. Klages meinen Dank auszusprechen für die Unterstützung, die er mir bei der Ausarbeitung vorliegender Arbeit angedeihen liess.